

Казанский государственный университет

На правах рукописи

Крутьева Маргарита Александровна

**Численные исследования  
ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель  
д.ф.-м.н. Фаткуллин Н.Ф.

Казань 2003

Работа выполнена в Казанском государственном университете  
им. В.И.Ульянова-Ленина

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Фаткуллин Н.Ф.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Торчинский И.А.

доктор физико-математических наук,  
профессор Нигматуллин Р.Р.

Ведущая организация: Институт химической физики РАН им.  
Н.Н.Семенова, г.Москва

Защита состоится «27» февраля 2003 года в «14» часов «30» минут на  
заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском  
государственном университете им. В.И.Ульянова-Ленина по адресу: 420008,  
г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
им. Н.И.Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан «  » \_\_\_\_\_ 2003 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,  
д.ф.-м. н., профессор

М.В. Еремин

## Актуальность проблемы

Динамика расплавов полимеров всегда была в центре внимания статистической физики макромолекул. В течение нескольких последних десятилетий в этой области физики конденсированного состояния достигнуты существенные результаты, которые подробно описаны в многочисленной литературе, например [1-5]. Вследствие большого числа степеней свободы отдельной макромолекулы и ее цепного строения, в полимерном расплаве возникают специфические межцепочечные взаимодействия - зацепления, которые являются причиной замедления динамики полимерной системы.

Динамические свойства полимерных расплавов, состоящих из линейных макромолекул с небольшими молекулярными массами меньше некоторой критической  $M < M_c$ , хорошо описываются простейшей моделью Каргина-Слонимского-Рауза. В модели Рауза все межмолекулярные взаимодействия в полимерной системе сводятся к силам локального трения и стохастическим силам, действующим на сегмент макромолекулы со стороны окружения. Модель Рауза хорошо описывает динамические свойства полимерных расплавов. Объемные и гидродинамические взаимодействия в данной системе оказываются несущественными, и ими можно пренебречь.

Полимерные расплавы, состоящие из линейных макромолекул с молекулярной массой больше некоторой критической  $M > M_c$ , демонстрируют необычные динамические свойства, и не могут быть описаны в терминах простейшей модели Рауза. Особое поведение высокомолекулярных жидкостей традиционно объясняют эффектами зацеплений. Зацепления возникают как следствие эффектов межмолекулярного исключенного объема реальной макромолекулы и ее линейности, что ведет к непересекаемости реальных полимерных цепей. По существу, проблема зацеплений сводится к многочастичной задаче расчета всех межмолекулярных взаимодействий в полимерной системе.

В литературе явно обозначены два направления развития динамической теории зацепленных полимерных жидкостей. Феноменологические модели представляют одно из этих направлений. Среди них наиболее наглядной и последовательной считается рептационная модель, впервые предложенная Де Женном и получившая дальнейшее развитие в работах Дои и Эдвардса [1].

Основная идея рептационной модели заключается в том, что движение полимера ограничено в некоторой пространственной области, которая имеет форму трубы с фиксированным диаметром. Диаметр трубы является основным феноменологическим параметром теории, и до настоящего времени не выводился из первых принципов.

Рептационная теория хорошо описывает диффузионные свойства полимерного расплава и широко используется для трактовки различного рода экспериментальных данных. Однако до настоящего времени остается невыясненным вопрос о происхождении силовой трубы, ограничивающей движение макромолекулы в расплаве. Кроме того, существуют экспериментальные данные, которые не представляется возможным описать с помощью модели рептаций.

Другое направление развития динамики расплавов полимеров основывается на выводе микроскопического обобщенного уравнения Ланжевена для радиус-вектора и импульса каждого сегмента макромолекулы методом Цванцига-Мори [5]:

$$\zeta_0 \left[ \frac{\partial \vec{r}_n(t)}{\partial t} + \int_0^t \sum_m \Gamma_{nm}(t-\tau) \frac{\partial \vec{r}_m(\tau)}{\partial \tau} \right] = \frac{3k_B T}{b^2} \frac{\partial^2 \vec{r}_n(t)}{\partial n^2} + \vec{F}_n^o(t) \quad (1)$$

Эффекты зацеплений в обобщенном уравнении Ланжевена представлены слагаемым, содержащим матрицу функций памяти  $\Gamma_{nm}(t-\tau)$ . Функция памяти – сложный математический объект, содержащий многочастичные корреляционные функции, поведение которых определяется проекционной динамикой. Формализм функции памяти используется в качестве основного математического аппарата в ренормированной модели Рауза, впервые предложенной Швейцером, в теории связанных мод и некоторых других. В ренормированной модели Рауза в качестве проекционной динамики, которая определяет временную эволюцию функции памяти, используется динамика оригинальной раузовской модели [5].

Аналитическое решение обобщенного уравнения Ланжевена в ренормированной модели Рауза было получено Швейцером в марковском приближении. Им же было предложено использовать ренормированную модель Рауза в качестве проекционной динамики и построить на этой основе дважды ренормированную модель. Однако, вывод обобщенного уравнения Ланжевена в рамках ренормированной модели Рауза и аналитическое решение, предложенные Швейцером, были выполнены фрагментарно и не всегда аккуратно.

Динамические свойства ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза были исследованы нами недавно в предельном случае бесконечно длинной цепи  $N \rightarrow \infty$  [4]. Оказалось, что дважды ренормированная модель Рауза неплохо описывает диффузионные и релаксационные свойства полимерного расплава. Однако, вследствие сложного вида функции памяти, рассчитать динамические характеристики макромолекулы представляется возможным только в ряде предельных случаев. Кроме того, экспериментальные данные, полученные методами компьютерного моделирования, ставят под сомнение обоснованность использования марковского приближения для решения обобщенного уравнения Ланжевена (1).

В свете сложившейся ситуации численное исследование ренормированных моделей Рауза необходимо как для оценки аналитического решения, так и для объяснения новых экспериментальных данных по самодиффузии и вязкости полимерных расплавов.

**Целью данной работы**, таким образом, является численное исследование динамических свойств ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза, а также изучение динамики макромолекул различной длины в модельных трубах, формируемых различным потенциалом.

**Научная новизна** работы состоит в том, что

- Исследованы динамические свойства ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза в марковском приближении.

- Численными методами получено решение обобщенного уравнения Ланжевена для автокорреляционных функций нормальных мод в рамках ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза.
- Учтено влияние неэкспоненциального поведения автокорреляционных функций, полученных в результате численного решения на динамические характеристики пробной макромолекулы.
- Аналитически решена задача о движении макромолекулы в цилиндрической трубе, формируемой гармоническим радиальным потенциалом.
- Методом компьютерного моделирования Монте-Карло исследованы динамические свойства полимерной цепи, двигающейся в цилиндрической трубе, формируемой бесконечно глубоким радиальным потенциалом.

### **Практическая значимость**

Результаты исследования представляют самостоятельный интерес и могут быть использованы для интерпретации и обработки экспериментальных данных при изучении динамических свойств объемных полимерных расплавов, а так же полимерных систем, введенных в пористые среды.

### **На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.**

### **Апробация работы**

Результаты работы представлялись на следующих конференциях: IV, IX Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (1997, 2002 гг., Йошкар-Ола); 3<sup>rd</sup> International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems (Vigo, Spain, 1997); 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup> International Symposia “Molecular Mobility and Order in Polymer Systems” (1999, 2002 St.-Petersburg); II Всероссийский Каргинский симпозиум «Физика и химия полимеров на рубеже XXI века» (Черноголовка, 29-31 мая 2000); 14<sup>th</sup> European Symposia on Polymer Spectroscopy ESOPS-14 (2001, Dresden, Germany); 6<sup>th</sup> international conference on magnetic resonance in porous media (2002, Ulm, Germany); International Conference «Polymers in confined geometries» (2002, Mainz, Germany)

### **Публикация результатов исследования**

По теме диссертации опубликовано две статьи в центральной печати, две статьи в сборниках статей отечественных конференций, семь тезисов на зарубежных конференциях, три тезиса на отечественных конференциях, одна статья в межвузовском сборнике.

### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы из 85 наименований и приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** «Общие сведения о динамических моделях полимерных систем» даны общие представления о современных моделях динамики зацепленных полимерных расплавов. Особое внимание уделяется микроскопическому выводу обобщенного уравнения Ланжевена для описания движения сегмента пробной макромолекулы в матрице, состоящей из окружающих полимерных цепей. Даны общие положения метода проекционных операторов Цванцига-Мори, а также представлены основные результаты ренормированной модели Рауза в формулировке Швейцера [5].

**Во второй главе** представлены результаты аналитического и численного исследования динамических свойств ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза.

В терминах автокорреляционных функций нормальных мод  $C_p(t) = \langle \bar{X}_p(t) \bar{X}_p(0) \rangle$ , где  $\bar{X}_p(t) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos\left(\frac{\pi n}{N} p\right) \bar{r}_n(t)$  - определение нормальной моды, обобщенное уравнение Ланжевена (1) может быть представлено в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_p(t) + \int_0^t \Gamma_p(t-\tau) \frac{\partial C_p(\tau)}{\partial \tau} d\tau = -\frac{p^2}{\tau_R} C_p(t) \quad (2)$$

где  $\tau_R = \tau_s N^2$  - максимальное время релаксации в оригинальной модели Рауза,  $p$  – номер релаксационной моды полимерной цепи,  $\Gamma_p(t)$  - функция памяти. Функция памяти в трактовке Швейцера определяется интегральным выражением:

$$\Gamma_p(t) = \frac{16}{3\sqrt{3}\pi^2} \frac{\psi b^3}{\tau_s \langle \bar{r}^2(t) \rangle_Q^{3/2}} \int_0^{\sqrt{\langle \bar{r}^2(t) \rangle_Q / 3b^2}} \frac{q^6 \exp\{-q^2\} dq}{q^4 + \left( \frac{2\pi p \langle \bar{r}^2(t) \rangle_Q}{Nb^2} \right)^2} \quad (3)$$

где  $b$  – длина сегмента Куна,  $\psi$  - параметр зацеплений, введенный Швейцером, а функцией  $\langle \bar{r}^2(t) \rangle_Q$  задается проекционная динамика модели. В ренормированной модели Рауза проекционная динамика аппроксимируется динамикой оригинальной модели Рауза -  $\langle \bar{r}^2(t) \rangle_Q = \langle \bar{r}^2(t) \rangle_R$ , в дважды ренормированной модели Рауза – динамикой ренормированной модели Рауза  $\langle \bar{r}^2(t) \rangle_Q = \langle \bar{r}^2(t) \rangle_{RR}$ .

Аналитическое решение интегро-дифференциального уравнения (2) с ядром (3) возможно только в марковском приближении. В марковском приближении для всех значений номера моды  $p$  в уравнении (2) предполагается, что автокорреляционная функция затухает намного медленнее функции памяти во временном интервале от 0 до  $\infty$ . Тогда уравнение (2) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_p(t) + \left( \int_0^\infty \Gamma_p(\tau) d\tau \right) \frac{\partial}{\partial t} C_p(t) = -\frac{p^2}{\tau_R} C_p(t) \quad (4)$$

и представляет собой дифференциальное уравнение, решением которого является функция:

$$C_p(t) = C_p(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p^{RR,TRR}}\right) \quad (5)$$

где

$$\tau_p^{RR,TRR} = \frac{\tau_R [1 + \hat{\Gamma}_p^{RR,TRR}(0)]}{p^2} \quad (6)$$

есть времена релаксации нормальных мод в ренормированной и дважды ренормированной модели Рауза.

Вследствие сложного вида функции памяти, даже в марковском приближении функцию  $\hat{\Gamma}_p(0) = \int_0^\infty \Gamma_p(t) dt$  можно аналитически рассчитать только в двух предельных случаях – коротковолновом  $p < N/(6\pi)$  и длинноволновом  $p > N/(6\pi)$ .

Ренормированная модель Рауза в трактовке Швейцера имеет ряд неточностей. В частности, в выражении для функции памяти в длинноволновом режиме, который соответствует большим временам, Швейцер пренебрегает модовой зависимостью. Подробное аналитическое исследование ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза, проведенное во второй главе, показывает, что на временах, сравнимых со временем релаксации макромолекулы, модовая зависимость функции памяти существенно влияет на динамические свойства полимерной цепи.

В разделе 2.1.1 представлены временные зависимости среднеквадратичного смещения  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_{RR}$  и автокорреляционной функции тангенциального вектора сегмента Куна  $\langle \vec{b}(t) \vec{b}(0) \rangle_{RR}$ , рассчитанные в марковском приближении для бесконечно длинных цепочек  $N \rightarrow \infty$ , а также времена релаксации нормальных мод в коротковолновом и длинноволновом режиме ренормированной модели Рауза. Среднеквадратичное смещение и автокорреляционная функция тангенциального вектора сегмента Куна вычисляются с помощью общих соотношений:

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = 4 \sum_{p=1}^{N-1} [C_p(0) - C_p(t)] \quad (7)$$

$$\langle \langle \vec{b}_n(t) \vec{b}_n(0) \rangle \rangle_n = \frac{2\pi^2}{N^2} \sum_{p=1}^N p^2 C_p(t) \quad (8)$$

которые в пределе бесконечно длинной полимерной цепи могут быть представлены в виде интеграла.

Среднеквадратичное смещение сегмента бесконечно длинной полимерной цепи в длинноволновом режиме  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_{RR} \propto t^{2/5}$ , соответствующем временному интервалу  $\tau_e \ll t \ll \tau_{RR}$ , где  $\tau_e$  определяет начало режима зацепленного движения и называется временем зацеплений, не согласуется с предсказаниями Швейцера [5]. Этот факт свидетельствует о том, что пренебрежение модовой зависимостью функции памяти в трактовке Швейцера ренормированной модели Рауза является достаточно грубым приближением.

Коротковолновой режим является существенным только в случае достаточно сильных эффектов зацеплений  $\psi \ll 1/\pi^2$  на достаточно коротких временах, когда преобладает раузовская динамика, и в данной работе не рассматривается.

Общее соотношение для среднеквадратичного смещения сегмента с учетом движения центра масс макромолекулы, справедливое на всей временной шкале представлено в разделе 2.1.2.

В разделе 2.1.3 рассматриваются коротковолновой и длинноволновой режимы дважды ренормированной модели Рауза. В пределе больших времен  $\tau_e \ll t \ll \tau_{TRR}$ , который соответствует длинноволновому режиму, в марковском приближении временная зависимость среднеквадратичного смещения пропорциональна величине  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_{TRR} \propto t^{1/3}$ . Недавние компьютерные эксперименты подтвердили кроссовер от ренормированной динамики  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_{RR} \propto t^{2/5}$  к дважды ренормированной  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_{TRR} \propto t^{1/3}$  на временной шкале  $t \ll \tau_e$  [6,7]. Модовая зависимость времени релаксации  $\tau_p^{TRR} \propto (N/p)^3$  согласуется с данными, полученными методами компьютерного моделирования, и противоречит предсказаниям модели рептации  $\tau_p^{rep} \propto N^3/p^2$ .

Коэффициент самодиффузии центра масс полимерной цепи в дважды ренормированной модели Рауза характеризуется молекулярно-массовой зависимостью  $D^{TRR} \propto N^{-2}$ , которая подтверждается многочисленными экспериментальными данными для полимерных расплавов и согласуется с результатами рептационной модели.

Одним из наиболее значительных успехов дважды ренормированной модели Рауза можно считать корректное описание дисперсии спин-решеточной релаксации полимерных расплавов. В разделе 2.1.4 описывается сравнение аналитических результатов с экспериментальными данными по ЯМР-релаксации.

В разделе 2.2 представлены результаты численных исследований ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза. Первая часть 2.2.1 посвящена численным исследованиям функции памяти в ренормированной модели Рауза, вычисленной в виде интеграла (3) с учетом конечного размера полимерной цепи в функции  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_R$ :

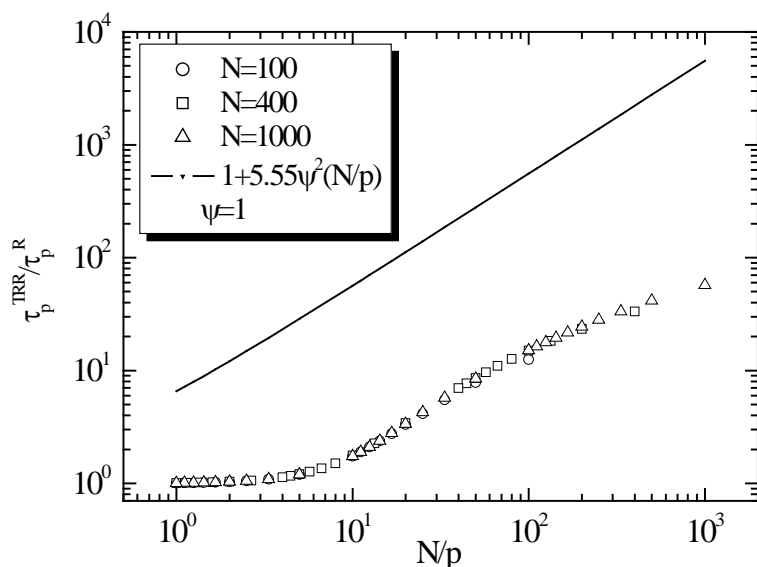
$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle_R = \frac{2}{\pi^2} \frac{b^2}{N} \frac{t}{\tau_s} + \frac{2Nb^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{N-1} \frac{1}{p^2} \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{tp^2}{\tau_1^R} \right\} \right) \quad (9)$$



Численные расчеты показали, что вид функции памяти слабо зависит от вида функции  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_R$ , используется ли точное выражение (9) или его аналитическое приближение для бесконечно длинной цепи.

Модовая зависимость функции памяти (3) действительно оказывается существенной на временах порядка максимального времени релаксации.

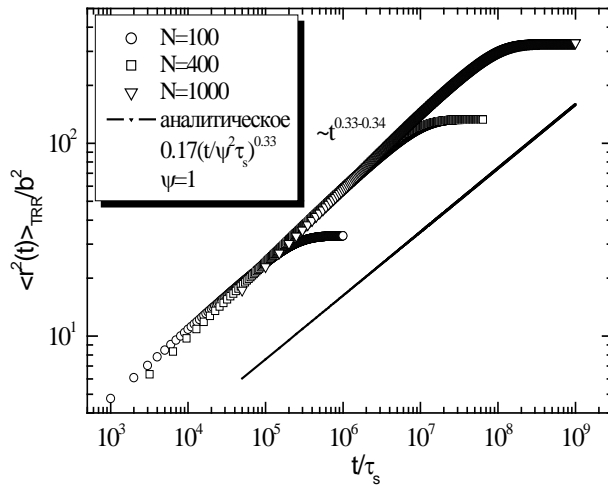
Времена релаксации нормальных мод в рамках ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза были вычислены в соответствии с определением (6). Было показано, что в дважды ренормированной модели Рауза численные значения времен релаксации существенно отличаются от асимптотических значений, полученных аналитически (рис.1). В ренормированной модели существенных расхождений не наблюдается.



**Рис.1** Времена релаксации нормальных мод полимерных цепочек различной длины с параметром зацеплений  $\psi=1$  в дважды ренормированной модели Рауза, нормированные на времена релаксации в модели Рауза  $\tau_p^R = (N/p)^2 \tau_s$ . Прямая линия соответствует аналитическим значениям времен релаксации в длинноволновом режиме.

В марковском приближении ренормированной (раздел 2.2.1в) и дважды ренормированной модели Рауза (раздел 2.2.2б) с учетом конечной длины полимерной цепи были вычислены среднеквадратичное смещение и автокорреляционная функция тангенциального вектора сегмента Куна с помощью общих соотношений (7) и (8).

Численные исследования показали, что среднеквадратичное смещение цепочек конечной длины в дважды ренормированной модели Рауза оказывается более медленно возрастающей функцией, чем асимптотическая зависимость, полученная аналитически для бесконечно длинной полимерной цепи. Кроме того, среднеквадратичное смещение сегмента макромолекулы, имеющей конечную длину, оказывается больше асимптотического значения по абсолютной величине (рис.2). В ренормированной модели Рауза расхождение аппроксимационной и точной зависимостей среднеквадратичного смещения сегмента от времени не существенно.



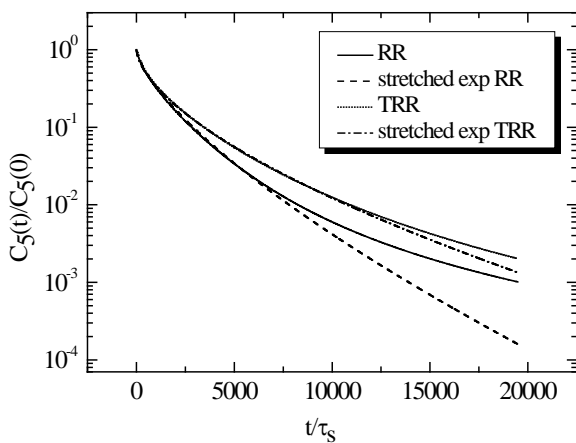
**Рис.2** Среднеквадратичное смещение сегментов полимерных цепей различной длины с параметром зацеплений  $\psi=1$  в марковском приближении дважды ренормированной модели Рауза с точными временами релаксации (рис.1).

Численное решение обобщенного уравнения Ланжевена описывается в разделе 2.2.1г. После несложных математических преобразований уравнение (4) может быть сведено к хорошо известному интегральному уравнению Вольтерра 2 рода с разностным ядром, которое имеет единственное решение:

$$C_p(t) = C_p(0) \left\{ 1 + \int_0^t \Gamma_p(\tau) d\tau \right\} - \int_0^t \left( \Gamma_p(t-\tau) + \frac{p^2}{\tau_R} \right) C_p(\tau) d\tau \quad (10)$$

Алгоритм решения представлен в Приложении.

Автокорреляционные функции промежуточных релаксационных мод полимерной цепи  $1 < p < N$  в ренормированной и дважды ренормированной модели Рауза, полученные в результате численного решения, имеют неэкспоненциальную форму (рис.3), в отличие от (5). Причем, в дважды ренормированной модели Рауза неэкспоненциальность автокорреляционных функций выражена более явно по сравнению с ренормированной моделью (рис.3).



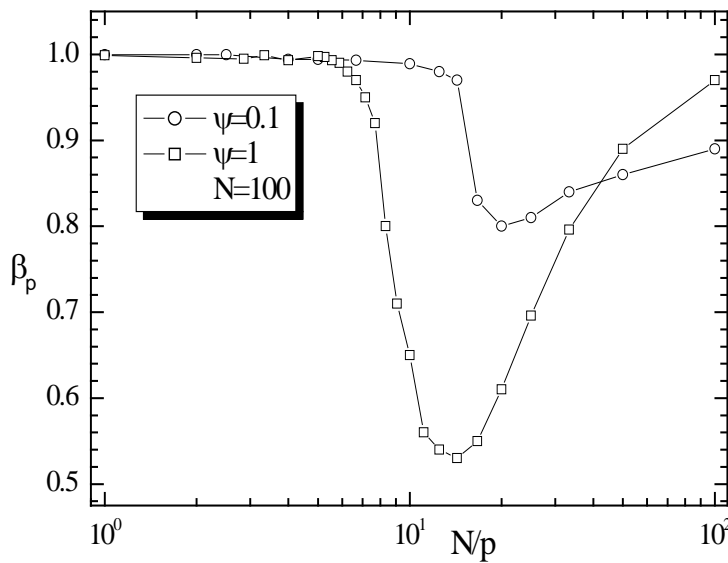
**Рис.3** Автокорреляционные функции, соответствующие нормальной моде с номером 5 полимерной цепи, состоящей из  $N=100$  сегментов Куна с параметром зацеплений  $\psi=1$  в ренормированной (RR) и дважды ренормированной модели Рауза (TRR) и соответствующие им стреч-экспоненты.

Неэкспоненциальный характер затухания автокорреляционных функций нормальных релаксационных мод наблюдался ранее в компьютерных экспериментах [8,9].

Автокорреляционные функции (рис.3) с хорошей степенью точности могут быть описаны аналитической функцией вида:

$$C_p(t) = C_p(0) \exp \left( - \left( \frac{t}{\tau_p^*} \right)^{\beta_p} \right) \quad (11)$$

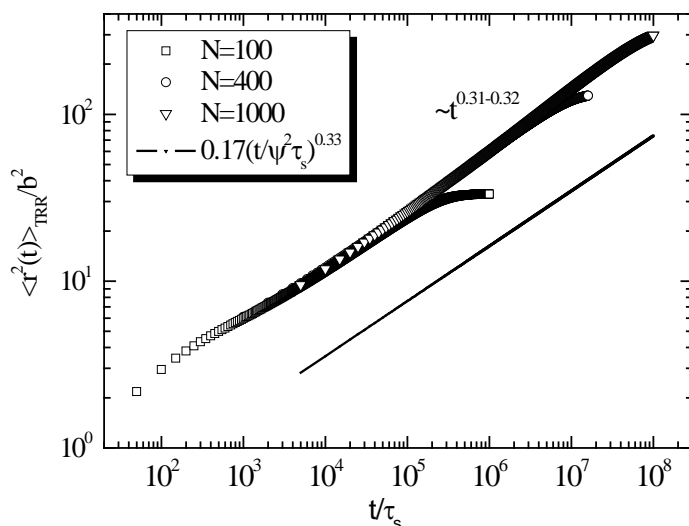
называемой стреч-экспонентой (stretched exponent) или растянутой экспонентой, где постоянные  $\tau_p^*$  и  $\beta_p$  зависят от номера моды, длины цепи и параметра зацеплений. Модовая зависимость параметра  $\beta_p$  (рис.4) проходит через минимум, что качественно согласуется с результатами компьютерного моделирования [8,9].



**Рис.4** Модовая зависимость параметра  $\beta_p$  при различных значениях параметра зацеплений  $\psi=0.1, 1$  в дважды ренормированной модели Рауза для цепочки, состоящей из  $N=100$  сегментов Куна.

Интервал значений релаксационных мод, для которых характерно неэкспоненциальное затухание автокорреляционных функций для цепочки с числом сегментов  $N=100$  и параметром зацеплений  $\psi=1$  в дважды ренормированной модели Рауза составляет от  $p=2$  до  $p=20$ . Минимальное значение  $\beta_p \approx 0.526$  соответствует максимальному отклонению автокорреляционной функции от экспоненты и наблюдается для нормальной моды с номером  $p=7$  полимерной цепи, состоящей из  $N=100$  сегментов Куна с параметром зацеплений  $\psi=1$  в дважды ренормированной модели Рауза (рис.4).

Неэкспоненциальная форма автокорреляционных функций оказывает влияние на динамические характеристики полимерной цепи. Временные зависимости среднеквадратичного смещения и автокорреляционной функции тангенциального вектора сегмента Куна в дважды ренормированной модели Рауза приближаются к асимптотическим значениям, но выход на асимптотику оказывается более медленным:  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_{TRR} \propto t^{0.31}$  (рис.5) и  $\langle \vec{b}(t) \vec{b}(0) \rangle_{TRR} \propto t^{-0.31}$  соответственно.



**Рис.5** Среднеквадратичное смещение сегмента, вычисленное в дважды ренормированной модели Рауза с учетом неэкспоненциальности автокорреляционных функций нормальных мод для полимерных цепей различной длины с параметром зацеплений  $\psi=1$ . Прямой линией показана асимптотическая зависимость в пределе бесконечно длинной цепи

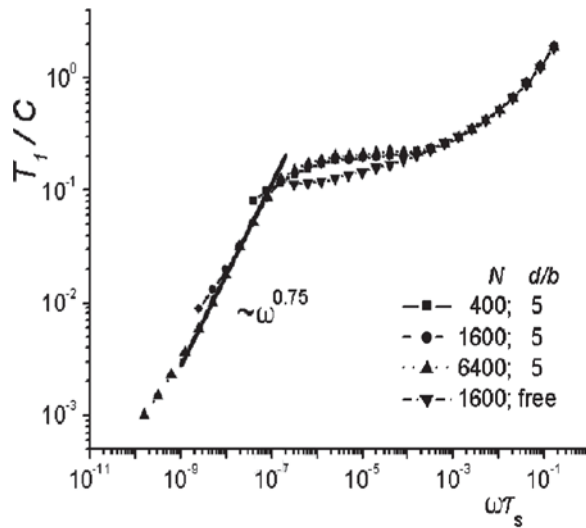
Задача о динамике макромолекулы, помещенной в систему ограничений, представляющих собой цилиндрические трубы, рассматриваемая **в третьей главе**, интересна как с точки зрения проверки выводов модели рептаций [1], так и в качестве модельной задачи о движении макромолекулы в пористой среде с известными структурными свойствами.

Недавно были выполнены экспериментальные исследования ядерной магнитной релаксации и диффузии полимерных цепей, помещенных в систему искусственных ограничений, представляющих собой трубы [10,11]. Одним из наиболее значительных результатов данных исследований авторы считают молекулярно-массовую и частотную зависимости спин-решеточной релаксации:

$$T_1 \propto \omega^{0.75} M^0 \quad (12)$$

которая была предсказана Де Женном для частотного интервала  $\tau_R^{-1} \ll \omega \ll \tau_e^{-1}$ , ограниченного сверху частотой, соответствующей времени зацеплений  $\tau_e$ , а снизу частотой, соответствующей максимальному времени релаксации раузовской цепи  $\tau_R$ . Предсказания Де Женна полностью подтверждаются экспериментом, даже в случае, когда диаметр фиксированных препятствий оказывается порядка радиуса Флори. Однако, предсказанная Де Женном частотная зависимость (12) никогда не обнаруживалась экспериментально в объемных расплавах полимеров с большой молекулярной массой [11].

В разделах 3.1-3.6 рассматривается аналитически решаемая задача о динамике раузовской цепи, помещенной в гармонический радиальный потенциал с цилиндрической симметрией, то есть в бесконечно длинную трубу с «мягкими» стенками [14].



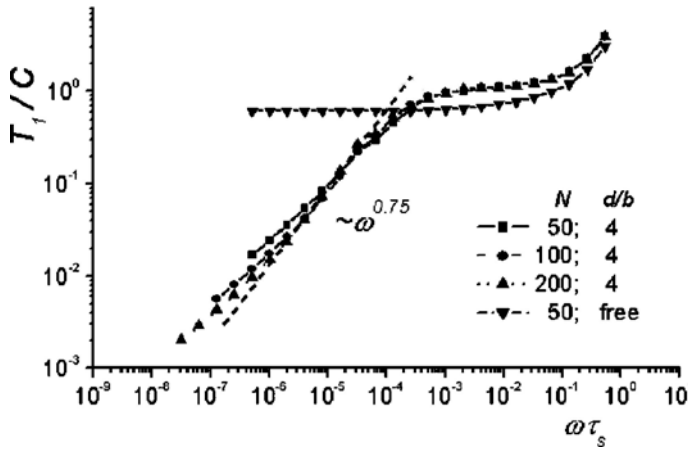
**Рис.6** Дисперсия спин-решеточной релаксации сегментов полимерных цепей различной длины, помещенных в трубу со случайной конформацией фиксированного диаметра, моделированную гармоническим радиальным потенциалом («мягкие» стенки) и свободной полимерной цепи. Постоянная  $C$  равна  $(\tilde{M}_2 \tau_s)^{-1}$ . Прямой линией показана степенная зависимость, предсказанная Де Женном  $T_1 \propto \omega^{0.75}$ .

Временная зависимость среднеквадратичного смещения сегмента и частотная дисперсия спин-решеточной релаксации согласуются с экспериментальными результатами [8,9]. В частности, для случая трубы со случайной конформацией была обнаружена частотная зависимость спин-решеточной релаксации, предсказанная Де Женном (12) (рис.6).

Задача о движении полимерной цепи в потенциале, отличном от гармонического, относится к разряду задач, которые невозможно решить аналитическими методами [14]. В разделе 3.7 представлены результаты компьютерного моделирования методом Монте-Карло динамики полимерной цепи в бесконечно длинной трубе с «твердыми» стенками, формируемой бесконечно глубоким радиальным потенциалом.

Относительно частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации, полученной в результате компьютерного моделирования, был обнаружен кроссовер от раузовского поведения  $T_1 \propto -\beta / (\tau_s \ln(\omega \tau_s))$  на частотах  $\tau_e^{-1} \ll \omega \ll \tau_s^{-1}$  [12,13] к рептационному  $T_1 \propto M^0 \omega^{0.75}$  на частотах  $\tau_R^{-1} \ll \omega \ll \tau_e^{-1}$  [1] (рис.7). Зависимости спин-решеточной релаксации от длины цепи (молекулярной массы) в частотном диапазоне  $\tau_R^{-1} \ll \omega \ll \tau_e^{-1}$  не наблюдается, что согласуется с теорией (12).

Исследования динамики полимерной цепи, помещенной в цилиндрические трубы, формируемые гармоническим и бесконечно глубоким радиальным потенциалом, показали, что в обоих случаях результаты относительно частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации и временной зависимости среднеквадратичного смещения сегмента качественно совпадают. Таким образом, ограничения оказывают существенное влияние на динамику полимерной цепи, даже в случае, когда размер ограничений оказывается порядка размеров полимерного клубка.



**Рис. 7** Компьютерное моделирование дисперсии спин-решеточной релаксации, полимерных цепей различной длины в цилиндрической трубе фиксированного диаметра со случайной конформацией, формируемой бесконечно глубоким радиальным потенциалом и свободной полимерной цепи.

Постоянная  $C$  равна  $(\tilde{M}_2 \tau_s)^{-1}$ .

Прямой линией показана степенная зависимость, предсказанная Де Женном  $T_1 \propto \omega^{0.75}$ .

## ВЫВОДЫ

- 1) Исследованы асимптотические свойства динамических характеристик ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза в пределе  $N \rightarrow \infty$ , где  $N$  – число сегментов Куна в макромолекуле. Показано, что временные зависимости среднеквадратичного смещения и автокорреляционной функции тангенциального вектора сегмента в пределе бесконечно длинной полимерной цепи имеют вид  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_{RR} \propto t^{2/5}$  и  $\langle \vec{b}(t) \vec{b}(0) \rangle_{RR} \propto t^{-2/5}$  в ренормированной и  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_{TRR} \propto t^{1/3}$  и  $\langle \vec{b}(t) \vec{b}(0) \rangle_{TRR} \propto t^{-1/3}$  в дважды ренормированной модели Рауза.
- 2) Численное решение обобщенного уравнения Ланжевена для полимерных цепей, состоящих из  $N=100-1000$  сегментов Куна, показали, что выход динамических характеристик на асимптотику  $N \rightarrow \infty$  происходит достаточно медленно. Затухание автокорреляционных функций нормальных мод в пределах двух первых порядков существенно неэкспоненциально и может быть аппроксимировано «растянутой» (или стреч-) экспонентой. Временные зависимости среднеквадратичного смещения и автокорреляционной функции тангенциального вектора сегмента Куна описываются соотношениями  $\langle \vec{r}^2(t) \rangle_{TRR} \propto t^{0.31}$  и  $\langle \vec{b}(t) \vec{b}(0) \rangle_{TRR} \propto t^{-0.31}$ .
- 3) Получены динамические характеристики полимерной цепи, двигающейся в цилиндрической трубе, формируемой гармоническим радиальным потенциалом. В случае трубы со случайной конформацией обнаружен кроссовер от раузовской к рептационной динамике относительно частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации, а также временной зависимости среднеквадратичного смещения сегмента.
- 4) Компьютерное моделирование полимерной цепи в трубе, формируемой бесконечно глубоким радиальным потенциалом, качественно согласуется с результатами аналитического решения задачи о динамике макромолекулы, двигающейся в гармоническом радиальном потенциале. В случае трубы со случайной конформацией обнаружен характерный режим частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации, предсказанный Де Женном.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. М. Крутьева, Н.Фаткуллин, Р.Киммих, Ренормированная модель Рауза: учет модовой зависимости функции памяти // Сборник статей IV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», июнь 1997 г., Ч.2, с.59
2. N.Fatkullin, R.Kimmich, M.Kroutieva, Twice renormalized Rouse theory // 3rd International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, Vigo, Spain, 30 June-11 July, 1997. Book of abstracts.
3. M.Kroutieva, N.Fatkullin, R.Kimmich The numerical investigations of the twice renormalized Rouse theory // 3<sup>rd</sup> International Symposium «Molecular mobility and order in polymer systems», St.-Petersburg, Russia, June 7 – 10, 1999. - Book of abstracts, p. P-040;
4. Крутьева М.А., Н.Ф.Фаткуллин // Численные исследования динамических свойств n-ренормированных моделей Рауза (n=1,2,3) // II Всероссийский Каргинский симпозиум Химия и физика полимеров в начале XXI века, Черноголовка, 29-31 мая 2000г.- Черноголовка: РАН, 2000.- Ч.1.- С2-76.
5. N.F.Fatkullin, R.Kimmich, M.Kroutieva The Twice Renormalized Rouse Formalism of Polymer Dynamics: Segment Diffusion, Terminal Relaxation, and Nuclear Spin-Lattice Relaxation // ЖЭТФ.- 2000 Т.118, №1.- С.170-188.
6. Крутьева М.А., Фаткуллин Н.Ф., Численные исследования ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства, применение.- Межвузовский сборник научных трудов.- Тверь.- выпуск 7.- 2001.- с.45-50
7. M.Kroutieva, A.Denisov, N.Fatkullin. Study of the generalized Langevin equation by various numerical methods. Segment diffusion, terminal relaxation and nuclear spin-lattice relaxation // 14-th European Symposia on Polymer Spectroscopy ESOPS-14, Dresden, Germany, 2001, September 2-5, book of abstracts, p. 105.
8. A. Denisov, M. Kroutieva, N. Fatkullin, R. Kimmich Computer simulations of polymer chain in porous media: Diffusion and nuclear spin-lattice relaxation. Segment diffusion, terminal relaxation and nuclear spin-lattice relaxation // 14-th European Symposia on Polymer Spectroscopy ESOPS-14, Dresden, Germany, 2001, September 2-5, p.76.
9. М. Крутьева, А. Денисов, Н.Фаткуллин, Численные методы решения обобщенного уравнения Ланжевена. Сегментальная диффузия, максимальное время релаксации полимерной цепи, ядерная спин-решеточная релаксация // II Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века», Казань, 5-6 декабря 2001 г, сборник тезисов, с.49.
10. Denisov A., M.Kroutieva, N.Fatkullin, R.Kimmich, Segment diffusion and nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation of polymer chains confined in tubes: analytical treatment and Monte-Carlo simulation of the crossover from Rouse to reptation dynamics // J. Chem. Phys.- 2002. - V.116, No.12. – P.5217-5230.

11. Kroutieva M., A. Denisov, N. Fatkullin, Study of the n-renormalized Rouse theories ( $n=1,2,3$ ) by numerical methods. Segment diffusion, terminal relaxation and nuclear spin-lattice relaxation // Book of abstracts 4<sup>th</sup> International Symposium "Molecular mobility and order in polymer systems", June 3-7 2002 - St.-Petersburg, 2002. - P. P-223.
12. Крутьева М.А., Денисов А.И., Фаткуллин Н.Ф. Численные исследования динамических свойств ренормированной модели Пауза // IX Всероссийская Конференция "Структура и динамика молекулярных систем", сборник статей в 2-х томах, Уфа, 2002, Т.1, с.286-289.
13. Denisov A., M. Kroutieva, N. Fatkullin, R. Kimmich, Dynamics of polymer chains confined in cylindrical pores formed by harmonic radial potential // Book of abstracts 6<sup>th</sup> international conference on magnetic resonance in porous media, September 8-12 2002 - Ulm, Germany, 2002. - P. O-23.
14. Kroutieva M., A. Denisov, N. Fatkullin, R. Kimmich, Monte-Carlo simulations of polymer chains confined in tubes: segment diffusion and nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation // Book of abstracts 6<sup>th</sup> international conference on magnetic resonance in porous media, September 8-12 2002 - Ulm, Germany, 2002. - P. P-73.
15. Kroutieva M., A. Denisov, N. Fatkullin, R. Kimmich, Dynamics of polymer chains confined in cylindrical tubes. Analytical treatment and Monte-Carlo simulations // Book of abstracts "Polymers in confined geometries", September 22-25 2002 - Mainz, Germany, 2002. - P. P-17.

#### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Doi, S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1986)
2. А. Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов, *Статистическая физика макромолекул*, Наука, Москва (1989).
3. P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca and London (1979)
4. N.F. Fatkullin, R. Kimmich, M. Kroutieva The Twice Renormalized Rouse Formalism of Polymer Dynamics: Segment Diffusion, Terminal Relaxation, and Nuclear Spin-Lattice Relaxation // ЖЭТФ.- 2000 Т.118, №1.- С.170-188.
5. Schweizer K.S., J. Chem. Phys. 91, 5802 (1989)
6. S. W. Smith, C. K. Hall, and B. D. Freeman, J. Chem. Phys. **104**, 5616 (1996).
7. K. Binder and W. Paul, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **35**, 1 (1997).
8. Padding J.T. and Briels W.J., J. Chem. Phys. 117, 925 (2002)
9. J.S. Shaffer, J. Chem. Phys., 103, 761 (1995)
10. R. Kimmich, N. Fatkullin, R.-O. Seitter, E. Fischer, U. Beginn, and M. Moeller, Macromol. Symp. **146**, 109, (1999).
11. R. Kimmich, R.-O. Seitter, U. Beginn, M. Moeller, and N. Fatkullin, Chem. Phys. Lett. **307**, 147, (1999).
12. T. N. Khazanovich, Polym. Sci. U.S.S.R. 4, 727, (1963).
13. R. Ullman, J. Chem. Phys. 4, 1558, (1966).
14. Denisov A., M. Kroutieva, N. Fatkullin, R. Kimmich, Segment diffusion and nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation of polymer chains confined in tubes: analytical treatment and Monte-Carlo simulation of the crossover from Rouse to reptation dynamics // J. Chem. Phys.- 2002. - V.116, No.12. – P.5217-5235.